

10/070507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

WIPO

PCT

日本国特許庁 24.07.01

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号  
Application Number:

特願2000-224006

出願人  
Applicant(s):

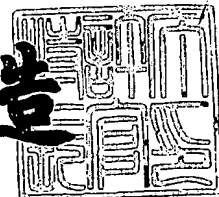
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074739

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02173-010

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白 田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊 地 義 治

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2000-224006

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 硬化性ゴム組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

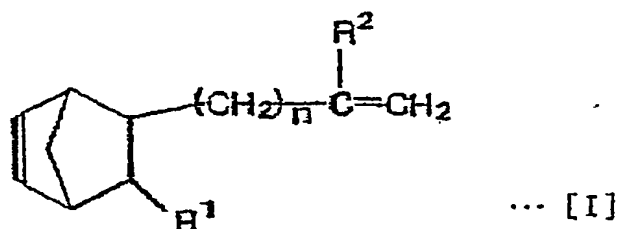
【請求項 1】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と

4 価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) と含有してなることを特徴とする硬化性ゴム組成物；

【化 1】

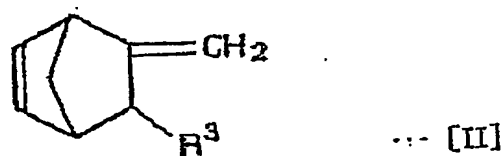


【式中、n は 0 ないし 10 の整数であり、

$R^1$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、

$R^2$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である】、

【化 2】



【式中、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である】、

【化3】

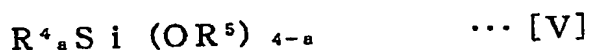


【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

aは0、1または2の整数である】、

【化4】

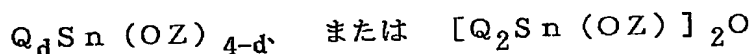


【式中、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、

aは0、1、2、3のいずれかである】。

【請求項2】

前記4価の錫化合物(B)が、一般式



【式中、Qは、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表わし、

Zは、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基、または自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表わし、

dは、0、1、2、3のいずれかである】で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項3】前記一般式で示される錫化合物が、4価の錫アルコラートであることを特徴とする請求項2に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項4】

前記ケイ素化合物(C)を表わす一般式[V]中のR<sup>4</sup>が、炭素原子数6～20のアリール基であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 5】

前記シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、4 価の錫化合物 (B) を 0.1~20 重量部、および／またはケイ素化合物 (C) を 0.01~20 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 6】

前記シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 0.1~20 重量部を含有することを特徴とする請求項 5 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 7】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4 価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) とを含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴とする硬化性ゴム組成物；

【化 5】

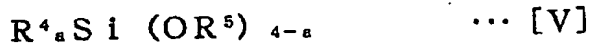


[式中、R は、炭素原子数 1~12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は 0、1 または 2 の整数である]、

【化6】



【式中、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、

$a$ は0、1、2、3のいずれかである】。

【請求項8】

前記有機重合体(E)100重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有シランカップリング剤(D)0.1～20重量部を含有することを特徴とする請求項7に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項9】

前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項7に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項10】

前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項9に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項11】

前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項9に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項12】

前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバ

ツファーマ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項 9 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 3】

前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項 9 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 4】

前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項 7 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 5】

前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C 用のボッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプリンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 6】

前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 7】

前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防



振シートに用いられることを特徴とする請求項 7 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 18】

前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項 7 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 19】

前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項 7 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 20】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4 価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) と含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシーリング材；

【化 7】

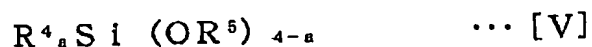


〔式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である〕、

【化 8】



〔式中、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 20 の置換あるいは

非置換の炭化水素基であり、

a は 0、1、2、3 のいずれかである]。

【請求項 21】

前記有機重合体 (E) 100 重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 0.1～20 重量部を含有することを特徴とする請求項 20 に記載のシーリング材。

【請求項 22】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4 価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) と

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするポッティング材；

【化 9】

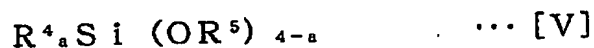


[式中、R は、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である]、

【化 10】



[式中、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、

a は 0、1、2、3 のいずれかである]。

【請求項 2 3】

前記有機重合体 (E) 1 0 0 重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 0. 1 ~ 2 0 重量部を含有することを特徴とする請求項 2 2 に記載のポッティング材。

【請求項 2 4】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4 価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) と含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするコーティング材；

【化 1 1】

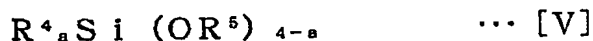


【式中、R は、炭素原子数 1 ~ 1 2 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である】、

【化 1 2】



【式中、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 2 0 の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、

a は 0、1、2、3 のいずれかである】。

【請求項 2 5】

前記有機重合体 (E) 1 0 0 重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有

シランカップリング剤 (D) 0.1～20重量部を含有することを特徴とする請求項24に記載のコーティング材。

【請求項26】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) と含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする接着剤；

【化13】

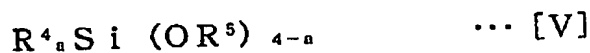


[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である]、

【化14】



[式中、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、

aは0、1、2、3のいずれかである]。

【請求項27】

前記有機重合体 (E) 100重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 0.1～20重量部を含有することを特徴とする請求項25に記載の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ、分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性ゴム組成物およびその用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体（芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体）は、室温においても湿分等による反応性ケイ素基の加水分解反応等続くシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。ここに、上記の「反応性ケイ素基」とは、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成し得るケイ素含有基を指す。

【0003】

このような飽和炭化水素系重合体は、主鎖が熱や光によって劣化しにくい飽和炭化水素から構成されているため、優れた耐熱性、耐候性、ガスバリアー性を有する硬化物を与えることが可能である。そのため、飽和炭化水素系重合体は、複層ガラス用シーリング材、建築用弾性シーラントなどの用途に用いることができる。

【0004】

反応性ケイ素基を有するポリマーの架橋硬化には、シラノール縮合触媒を用いることができる。シラノール縮合触媒を用いることにより、硬化時間を短縮することができる。特に複層ガラスは、極端に短納期を必要とする商品であることから、複層ガラス用シーリング材の特性として、著しく硬化速度が速いことが強く求められ、強力なシラノール縮合触媒が求められている。

【0005】

特開平8-41360号公報では、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の硬化速度を速くするために、シラノール縮合触媒として、

式： $Q_2S_n(OZ)_2$ 、または $[Q_2S_n(OZ)]_2O$

(式中、Qは炭素原子数1～20の1 価の炭化水素基を、Zは炭素原子数1～20の1 価の炭化水素基または自己内部に $S_n$ に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表わす。)で示される化合物を用いる硬化性組成物が開示されている。これらの硬化触媒を用いると、オクチル酸錫などの2 価錫系硬化触媒や、ジブチル錫ジラウレートなどの錫カルボン酸塩類と比較して、より短時間で硬化反応が進行する傾向がある。しかしながら、著しく短納期を必要とする複層ガラス用シーリング材などの用途の場合には、硬化時間をさらに短くする必要がある。

#### 【0006】

また、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体のシラノール縮合反応を加速する添加剤として、特開平2-97562号公報では、「ケイ素原子に結合している水酸基の数が1分子中に2個以上であるポリヒドロキシモノシラン」を用いる硬化性組成物が開示されており、特開平2-196842号公報では、「ケイ素原子に結合している水酸基の数が1分子中に2個以上であって、ケイ素原子を2個以上含むポリシロキサン以外のケイ素化合物」を用いる硬化性組成物が開示されている。これらのシラノール化合物の添加により、硬化性が改善されるものの、まだ十分とは言えず、より有効な添加剤が求められている。

#### 【0007】

また、一方では、複層ガラス用シーリング材には、プライマーを塗布しないで各種被着体に対して強固に接着すること、つまり、ノンプライマー接着性に優れることが求められている。近年では、複層ガラス用シーリング材だけでなく建築用弾性シーラント等においても、施工業者の効率を向上させる目的で、ノンプライマーで各種被着体に対して強固に接着することが求められている。しかしながら、前述した反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体を用いた場合には、ノンプライマーでの接着性が不十分である。

#### 【0008】

そして、特開平11-116832号公報には、上記のような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体に特定の化合物を添加することによって、

この組成物の硬化物物性の低下などの悪影響を及ぼさないで、硬化速度と接着性を改善することができることを見出して前記問題を解決し、本発明を完成させたと記載されている。

## 【0009】

この公報に開示されている発明は、(A) 反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体と、(B) 4価の錫化合物と、(C)  $R^1_a Si(OR^2)_{4-a}$  [式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。] で表わされるケイ素化合物とを含有することを特徴とする硬化性組成物に関するものであり、特に、(A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する、分子量が500～50,000である飽和炭化水素系重合体100重量部に対して、(B) 4価の錫アルコラート0.1～20重量部、および/または (C)  $R^1_a Si(OR^2)_{4-a}$  [式中、 $R^1$ は、炭素原子数6～20のアリール基であり、 $R^2$ は、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。] で表わされるケイ素化合物0.01～20重量部、を含有することを特徴とする硬化速度と接着性の改善された硬化性組成物に関する記載されている。

## 【0010】

本発明者らは、上記公報に記載されている硬化性組成物について追試実験を行ない、硬化速度は改善されているものの、まだ充分とは言えないことを確認している。

## 【0011】

## 【発明の目的】

本発明は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ、分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを主成分とする硬化性ゴム組成物であって、硬化速度が速く、各種被着体に対する接着性および耐候性に優れた硬化性ゴム組成物およびその用途を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】

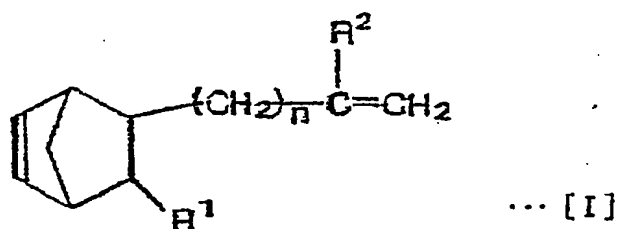
本発明に係る硬化性ゴム組成物は、  
非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも  
一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ  
分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基  
含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と

4 価の錫化合物 (B) と、

下記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) と  
を含有してなることを特徴としている。

【0013】

【化15】



【0014】

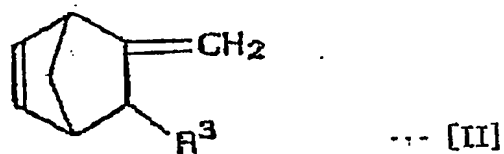
[式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]

【0015】

【化16】



【0016】



[式中、 $R^3$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。]

【0017】

【化17】



【0018】

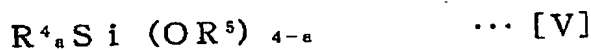
[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

aは0、1または2の整数である。]

【0019】

【化18】

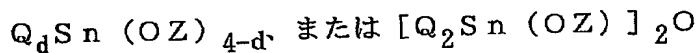


【0020】

[式中、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、

aは0、1、2、3のいずれかである。]

前記4価の錫化合物(B)としては、一般式



[式中、Qは、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表わし、

Zは、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基、または自己内部に $Sn$ に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表わし、

dは、0、1、2、3のいずれかである]で示される化合物が好ましい。特に、前記一般式で示される錫化合物が、4価の錫アルコールであることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記ケイ素化合物 (C) を表わす一般式 [V] 中の  $R^4$  は、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。

本発明に係る硬化性ゴム組成物においては、前記シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、4 価の錫化合物 (B) を 0.1 ~ 20 重量部、および/またはケイ素化合物 (C) を 0.01 ~ 20 重量部を含有していることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

また、本発明に係る硬化性ゴム組成物は、前記シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、さらに、イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 0.1 ~ 20 重量部を含有していてもよい。

本発明に係る他の硬化性ゴム組成物は、

前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4 価の錫化合物 (B) と、

前記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) とを含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

前記電気・電子部品の用途としては、たとえば重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材が挙げられる。

前記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる。

【 0 0 2 4 】

前記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる。

前記コーティング材は、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる。

【 0 0 2 5 】

前記接着剤は、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる。

前記輸送機の用途としては、たとえば自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途が挙げられる。

前記自動車の用途としては、具体的には、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤の用途が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

前記船舶の用途としては、具体的には、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤の用途が挙げられる。

前記土木・建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シ

ートもしくは防振シートの用途に用いられる。

【 0 0 2 7 】

前記医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料が挙げられる。

前記レジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

本発明に係るシーリング材、ポッティング材、コーティング材、および接着剤は、

前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

4 価の錫化合物 (B) と、

前記一般式 [V] で表わされるケイ素化合物 (C) とを含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る硬化性ゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、4 価の錫化合物 (B) と、ケイ素化合物 (C) と、必要に応じてイソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) とを含有してなる。

【 0 0 3 0 】

【シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 】

本発明で用いられるシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム

ム共重合体ゴム ( $A_0$ ) に、特定のケイ素化合物をヒドロシリレーション反応 (ヒドロシリル化反応) させることなどにより得ることができる。

【0031】

【化19】



【0032】

一般式 [III] において、R は、非置換または置換の炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0033】

また、X は、ハイドライド基 ( $-H$ )、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基、またはアミノ基である。

ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式 [IV] 中の X におけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

【0034】

a は 0、1 または 2 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) は、エチレンと、炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0035】

このような炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロ

ピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

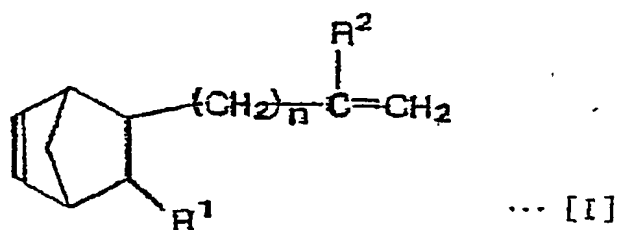
【0036】

これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記的一般式【I】または【II】で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0037】

【化20】



【0038】

一般式【I】において、 $n$ は0ないし10の整数であり、

$R^1$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

$R^1$ の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

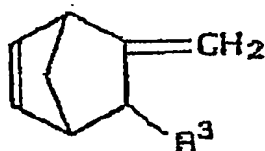
【0039】

$R^2$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。

$R^2$ の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

【0040】

【化21】



... [II]

【0041】

一般式 [II] において、 $R^3$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。

$R^3$ のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-2- プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-エチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-メチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-エチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-メチル-6- ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(5-エチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテ

ニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0042】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2- ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、5-ビニリデン-2- ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2- ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-プロペニル-2,2- ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

#### 【0043】

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン(以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比[(a)/(b)]で含有している。



## 【0044】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

## (ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) のヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは1~30 (g/100g)、特に好ましくは1.5~25 (g/100g) である。

## 【0045】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を目的とする含有量に調整でき、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

## (iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) の135℃デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は、0.001~2、好ましくは0.01~2 dl/g、さらに好ましくは0.05~1 dl/g、より好ましくは0.05~0.7 dl/g、特に好ましくは0.1~0.5 dl/g であることが望ましい。

## 【0046】

この極限粘度  $[\eta]$  が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) のGPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50 である。

## 【0047】

この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度  $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 、特に  $30 \sim 59^\circ\text{C}$ 、重合圧力  $4 \sim 12 \text{ kg f/cm}^2$ 、特に  $5 \sim 8 \text{ kg f/cm}^2$ 、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン)  $0.01 \sim 0.2$  の条件で、エチレンと、炭素原子数  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$  (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または  $1 \sim 3$  の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $\text{VX}_4$  (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

## 【0048】

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$  または  $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$  (式中、R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。

## 【0049】

より具体的には、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

(I)  $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$  (R' は炭化水素基であり、X' はハロゲン原子であり、m は  $1 \sim 3$  である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

## 【0050】

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{1}_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

#### 【 0 0 5 1 】

本発明において、上記化合物 (H) のうち、 $VOCl_3$  で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物 (I) のうち、 $Al(OC_2H_5)_2Cl / Al_2(OC_2H_5)_3Cl_3$  のブレンド物 (ブレンド比は 1/5 以上) を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出 (溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3 時間、メッシュ：325) 後の不溶解分が 1% 以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) が得られるので好ましい。

#### 【 0 0 5 2 】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえ

ば特開平 9 - 4 0 5 8 6 号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

#### ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式 [IV] で表わされる。

【0053】

【化 2 2】



【0054】

一般式 [IV] において、R は、非置換または置換の炭素原子数 1 ~ 12 の 1 価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0055】

また、X は、ハイドライド基 (-H)、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基、またはアミノ基である。

ハロゲン基としては、たとえば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0056】

アルコキシ基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基、などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、たとえば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

【0057】

ケトキシメート基としては、たとえば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、シクロヘキシルメート基などが挙げられる。

アミド基としては、たとえば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

【0058】

酸アミド基としては、たとえば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。

チオアルコキシ基としては、たとえば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、チオイソブトキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオベンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが挙げられる。

【0059】

アミノ基としては、たとえば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

これらの中では、アルコキシ基、特に炭素原子数1～4のアルコキシ基が好ましい。

上記一般式 [IV] における a は 0、1 または 2 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

【0060】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノキシシラン、トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；

メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

#### 【0061】

上記一般式〔IV〕で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ $A_0$ ）中の二重結合1モル当たり、0.01～5モル、好ましくは0.05～3モルとすることが好ましい。

ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。

このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれるVIII族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物（エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ $A_0$ ）に対して、金属単位として0.1～10,000ppm、好ましくは1～1000ppm、特に好ましくは20～200ppmである。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は30～180℃、好ましくは60～150℃である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は10秒～10時間程度である。

#### 【0062】

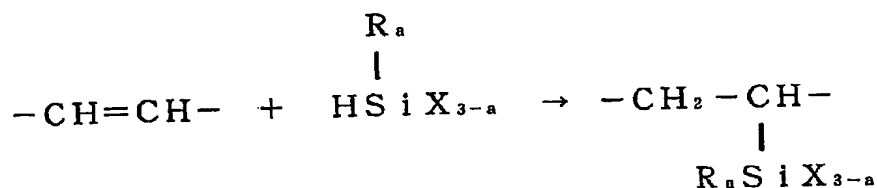
なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ $A_0$ ）中の二重結合に、上記一般式〔IV〕で表わされるケイ素化合物のSiH基が付加した、下記のような加

水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が得られる。

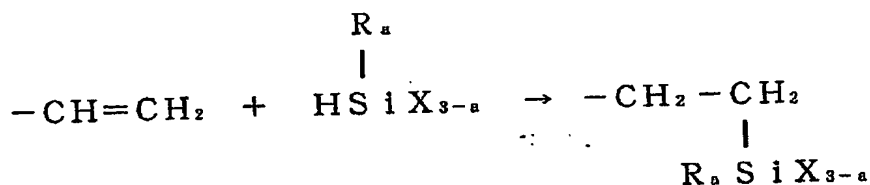
【0063】

【化23】



【0064】

【化24】

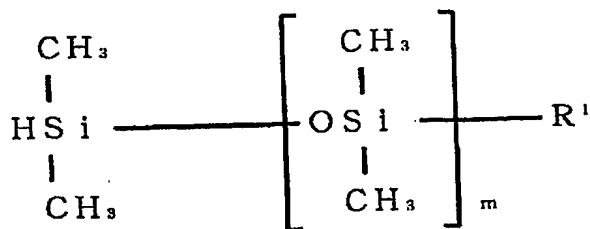


【0065】

なお、上記一般式 [IV] で表わされる加水分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされる片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0066】

【化25】



【0067】

(式中、 $\text{R}^1$ は、一般式 [IV] における R と同様、非置換または置換の炭素原子

数 1 ~ 1 2 の 1 価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。  
また、 $m$  は 5 ~ 2 0 0 の整数であり、特に 1 0 ~ 1 5 0 の整数が好ましい。）

〔 4 価の錫化合物 (B) 〕

本発明に係る硬化性ゴム組成物においては、活性が高いシラノール縮合触媒として、4 価の錫化合物 (B) が用いられる。

【 0 0 6 8 】

このような 4 価の錫化合物 (B) としては、具体的には、

錫カルボン酸塩類、

ジアルキル錫オキシライド類、

一般式  $Q_dSn(OZ)_{4-d}$  または  $[Q_2Sn(OZ)]_2O$

〔式中、 $Q$  は、炭素原子数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基を表わし、 $Z$  は、炭素原子数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基、または自己内部に  $Sn$  に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表わし、 $d$  は、0、1、2、3 のいずれかである〕で示される錫化合物などが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

また、ジアルキル錫オキシライド、ジアルキル錫ジアセテート等の 4 価錫化合物と、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等の加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応生成物もまた、シラノール縮合反応を顕著に加速する硬化触媒として有効である。

【 0 0 7 0 】

これらの中でも、上記一般式で示される錫化合物、すなわち、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物や錫アルコラート類は、シラノール縮合触媒としての活性が高く、ゴム組成物の硬化速度が速くなるので好ましい。特に、錫アルコラート類を用いた場合には、本発明に係る硬化性ゴム組成物の硬化速度が顕著に速くなる上に、可使時間（主剤と硬化剤を混練した後、へら仕上げ等の作業をすることが可能な時間）が長いこと、錫アルコラート類がより好ましい。

【 0 0 7 1 】



上記錫カルボン酸塩類としては、たとえば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレートなどが挙げられる。

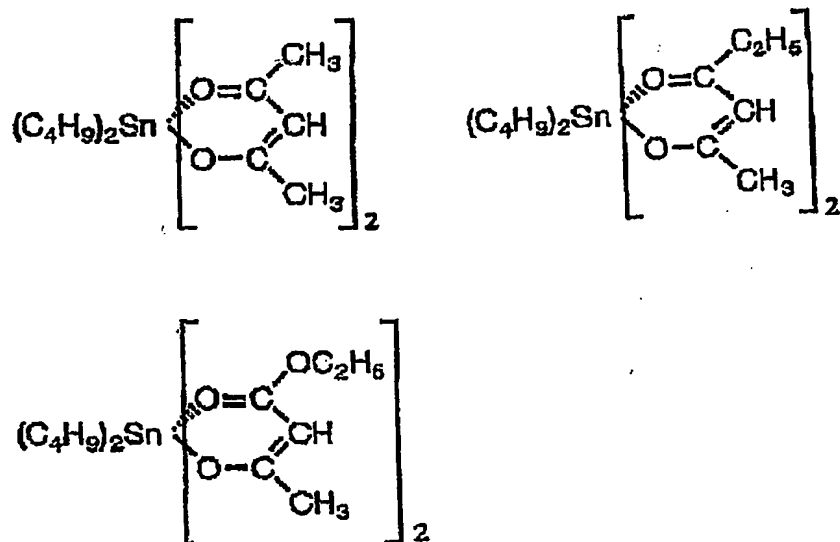
## 【 0 0 7 2 】

上記ジアルキル錫オキサイド類としては、たとえば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、さらにジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物などが挙げられる。

また、上記キレート化合物としては、具体的には、

## 【 0 0 7 3 】

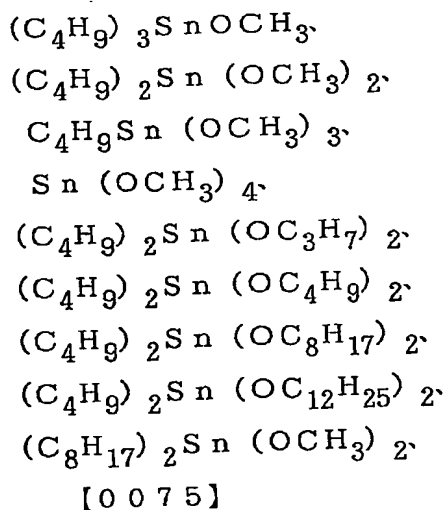
## 【 化 2 6 】



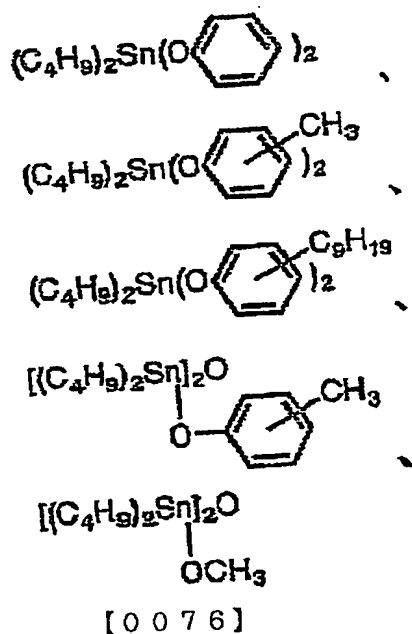
## 【 0 0 7 4 】

などが挙げられる。

上記錫アルコラート類としては、具体的には、



【化27】



などが挙げられる。

これらの中では、ジアルキル錫ジアルコキサイドが好ましい。特に、ジブチル錫ジメトキサイドは、低コストであり、入手が容易であるため最も好ましい。

本発明で用いられる4価の錫化合物(B)は、シラノール縮合触媒として作用するが、本発明の目的が達成される限り、他のシラノール縮合触媒を併用しても

よい。

【 0 0 7 7 】

このようなシラノール縮合触媒としては、具体的には、

テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類

；

アルミニウムトリセチルアセトナート、アルミニウムトリセチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；

ジルコニウムテトラセチルアセトナート、チタンテトラセチルアセトナート等のキレート化合物類；

オクチル酸鉛；

ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物；

これらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；

過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；

過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；

$\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；

さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

これらの触媒は、単独で、あるいは2種以上併用してもよい。

4価の錫化合物（B）は、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポ

リエランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、通常、0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。シラノール硬化触媒である4価の錫化合物 (B) を上記範囲内で用いると、硬化速度が速く、硬化反応が十分に進行する。しかも、ゴム組成物が硬化する際に局所的な発熱や発泡も生じることなく、良好な硬化物が得られる。また、ポットライフも比較的長いため、作業性も良好である。

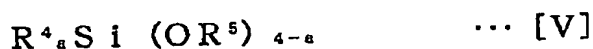
【0079】

[ケイ素化合物 (C)]

本発明に係る硬化性ゴム組成物においては、シラノール縮合触媒である4価の錫化合物 (B) の活性をより高めるために、下記一般式 [V] で表わされるシラノール基を有しないケイ素化合物 (C) が用いられる。

【0080】

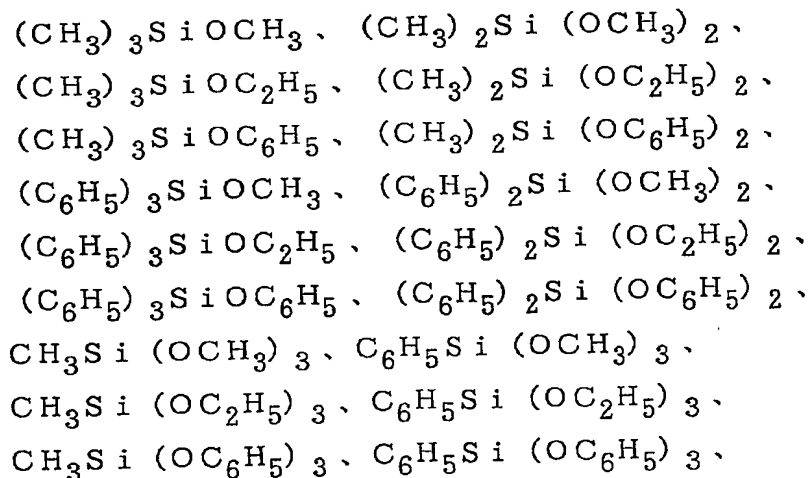
【化28】



【0081】

一般式 [V] において、 $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、aは0、1、2、3のいずれかである。

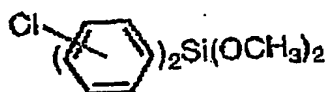
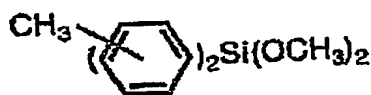
このようなケイ素化合物 (C) としては、具体的には、



$C_6H_5Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_5)_2Si(CH_3)(OC_6H_5)$ 、  
 $C_6H_5Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $(C_6H_5)_2Si(CH_3)(OCH_3)$ 、  
 $(C_6H_5)_2Si(OC_4H_9)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Si(OC_6H_5)_2$ 、  
 $(C_6H_5)_2Si(OC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Si(OC_6H_5)_2$ 、  
 $(C_6H_5)_2Si(OC_{12}H_{25})_2$ 、 $(C_{12}H_{25})_2Si(OC_6H_5)_2$ 、  
 $(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SiOCH_3$ 、  
 $(CH_3)_2Si(OC_8H_{17})_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2$ 、  
 $(CH_3)_2Si(OC_{12}H_{25})_2$ 、 $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ 、

【0082】

【化29】



【0083】

などが挙げられる。

これらの中でも、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式[V]における $R^4$ が、炭素原子数6~20のアリール基であるケイ素化合物は、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランとジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるため最も好ましい。

【0084】

ケイ素化合物(C)は、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、通常0.001~50重量部、好ましくは0.01~20重量部、さらに好ましくは0.1~10重量部

部の割合で用いられる。ケイ素化合物 (C) を上記範囲内の割合で用いると、得られる硬化物の硬度および引張強度を低下させることなく、硬化反応を加速する効果が大である。

## 【 0 0 8 5 】

## [ イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) ]

本発明で必要に応じて用いられるイソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) は、被着体や基材と、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の硬化物との接着強度を向上させることができる。

## 【 0 0 8 6 】

このイソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基 (加水分解性ケイ素基) とイソシアネート基を有する化合物である。この加水分解性ケイ素基としては、具体的には、前記一般式 [II] で表わされる基のうち、X が加水分解基すなわちハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基を有するケイ素基などが挙げられる。中でも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基を有するケイ素基が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2 個以上が好ましく、特に 3 個以上が好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

このようなイソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) としては、具体的には、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類を挙げることができる。

## 【 0 0 8 8 】

本発明に係る硬化性ゴム組成物には、イソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 以外のシランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤も併用することができる。

このようなイソシアネート基含有シランカップリング剤 (D) 以外のシランカップリング剤としては、具体的には、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；

$\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；

$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；

$\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；

$\gamma$ -クロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；

トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類などを挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステルなどもシランカップリング剤として用いることができる。

【0089】

上記のイソシアネート基含有シランカップリング剤(D)は、1種単独、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

イソシアネート基含有シランカップリング剤(D)は、通常、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.2~15重量部、特に好ましくは0.5~10重量部の割合で用いられる。

【0090】

本発明に係る硬化性ゴム組成物に添加されるイソシアネート基含有シランカップリング剤(D)の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩化ビニル、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

【0091】

[その他の成分]

本発明に係る硬化性ゴム組成物には、必要に応じて、沈降防止剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の繊維素；アルキド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化プロピレン樹脂、塩化ゴム、ポリビニルブチラル等樹脂；接着性改良剤；物性調整剤；保存安定性改良剤；可塑剤；充填剤；老化防止剤；紫外線吸収剤；金属不活性化剤；オゾン劣化防止剤；光安定剤；アミン系ラジカル連鎖禁止剤；リン系過氧化物分解剤；滑剤；顔料；発泡剤等の各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で、配合することができる。

【0092】

接着性改良剤としては、一般に用いられている接着剤やアミノシラン化合物、エポキシシラン化合物等のシランカップリング剤、その他の化合物を用いることができる。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキ



シ樹脂、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。接着性改良剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、1~50重量部程度が好ましく、5~30重量部程度がより好ましい。

## 【0093】

保存安定性改良剤としては、たとえばケイ素原子に加水分解性基が結合した化合物やオルト有機酸エステル等を挙げることができる。このような保存安定性改良剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチル(n-ブトキシ)シラン、n-ブチルトリメトキシシランやオルト蠟酸メチル等を挙げることができる。

## 【0094】

保存安定性改良剤を配合する場合、その配合量としては、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、0.5~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

可塑剤も特に限定されるものではなく、通常用いられる可塑剤がいずれも使用できるが、本発明に係るゴム組成物に配合される各種成分と相溶性のよいものが好ましい。

## 【0095】

このような可塑剤としては、具体的には、

ポリブテン、水添ポリブテン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンコオリゴマー、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、ピフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、ア

タクチックポリプロピレン等の炭化水素系化合物類；

塩化パラフィン類；

ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；

ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族 2 塩基酸エステル類；

ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；

トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類などが挙げられる。これらの中では、特に飽和炭化水素系化合物類が好ましい。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【 0 0 9 6 】

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明に係るゴム組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、またゴム組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも、得られる硬化物の耐候性が良好となり、かつ安価なため好ましい。

#### 【 0 0 9 7 】

これらの可塑剤は、前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A<sub>0</sub>）に加水分解性シリル基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤の代わりに用いてもよい。

可塑剤を配合する場合、その配合量は、加水分解性シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

#### 【 0 0 9 8 】

上記充填剤の具体例としては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、グラファイト、珪藻土、白土

、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などが挙げられる。これらの充填剤のうちでは沈降性シリカ、ヒュームシリカ、カーボンブラック等のチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。充填剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、10~500重量部程度が好ましく、20~300重量部程度がより好ましい。

## 【0099】

上記老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、たとえばイオウ系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

イオウ系老化防止剤としては、たとえばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類などが挙げられる。

## 【0100】

このようなイオウ系老化防止剤の具体例としては、

メルカプタン類である2-メルカプトンベンゾチアゾール；

メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩；

スルフィド類である4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジ-メチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオ-ビス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネイト、ジステアリルチオジプロピオネイト、ジミリスチルチオジプロピオネイト、ジトリデシルチオジプロピオネイト、ジステアリル $\beta, \beta'$ -チオジブチレイト、ラウリル-ステアリルチ

オジプロピオネイト、2,2-チオ [ジエチル-ビス-3 (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオネイト] ;

ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド ;

ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメイト、チンクジエチルジチオカルバメイト、ニッケルジブチルジチオカルバメイト、チンクジ-*n*-ブチルジチオカルバメイト、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメイト、チンクエチル-フェニル-ジチオカルバメイト、チンクジメチルカルバメイト ;

チオウレア類である1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ-*o*-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア ;

チオホスフェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイトなどを挙げることができる。

#### 【0101】

このようなイオウ系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明に係る硬化性ゴム組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができる、表面タック (ベトツキ) の発生などを防止することができる。

上記ラジカル禁止剤としては、たとえば2,2-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス [メチレン-3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤などが挙げられる。

#### 【0102】

上記紫外線吸収剤としては、たとえば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、ビス (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバケートなどが挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

## 【0103】

本発明で用いられる4価の錫化合物(B)と、前記一般式(V)で表わされるケイ素化合物(C)との併用による硬化性の改善効果は、本発明で必要に応じて用いられるイソシアネートシランカップリング剤(D)の有無に関わらず、同様に認められる。

また、前述の各種添加剤が添加された場合も、硬化性の改善効果が認められる。すなわち、本発明に係る硬化性ゴム組成物が、建築用弾性シーリング材、複層ガラス用シーリング材、太陽電池裏面封止材等の電気・電子部品材；電線・ケーブル用絶縁被覆材等の電気絶縁材料；粘着剤、接着剤；および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等に用いられた場合、前記各種添加剤を配合することにより、それらの硬化性ゴム組成物の硬化速度を著しく上げることができる。

## 【0104】

## [硬化性ゴム組成物およびその用途]

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とする硬化性組成物を含めて、次のような硬化性組成物、すなわち、前記一般式[III]で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体(E)と、4価の錫化合物(B)と、特定のケイ素化合物(C)と、必要に応じてイソシアネート基含有シランカップリング剤(D)を含有してなる硬化性組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに好適に用いられる。

## 【0105】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられ

る。

【 0 1 0 6 】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド I C 等の各種回路素子；H I C、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【 0 1 0 7 】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【 0 1 0 8 】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、

スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0109】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガasket、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジヤーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0110】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジヤー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

【0111】

【発明の効果】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、特定のシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）または特定の加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体（E）と、4価の錫化合物（B）と、特定のケイ素化合物（C）とを含有しているので、耐候性に優れ、硬化速度と各種被着体に対する接着性を著しく改善することができる。また、本発明に係る硬化性ゴム組成物に各種添加剤が添加された場合には、各種基材との接着性を向上させることができる。

【0112】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、複層ガラス用シーリング材など、特に速い硬化が求められる弾性シーラントや、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料として特に有用である。

【0113】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度  $[\eta]$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は  $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度  $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度  $[\eta]$  は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) で表わした。GPCには、カラムに東ソー (株) 製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

【0114】

また実施例、比較例で行なった耐候性試験は、下記の方法に従って行なった。

〔促進耐候試験〕

JIS B-7753に準拠して、サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーターを用い、耐候性試験を行なった。

＜試験条件＞

照射・降雨サイクル：120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度：63±2℃

槽内温度：40±2℃

照射時間：1000時間

物性測定：JIS K-6301準拠

【0115】

〔製造例1〕

〔シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の製造〕

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器 (攪拌回転



数 = 2 5 0 r p m) を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを2.5kg、プロピレンを4.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを380gの速度で、また、水素を700リットル、触媒としてVO(OEt)<sub>2</sub>Clを45ミリモル、Al(Et)<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>を315ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0116】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0117】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)は、エチレン含量が68モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/gであり、ヨウ素価(I<sub>V</sub>)が10(g/100g)であり、Mw/Mnが1.5であった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)100gに、2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3gを加え、メチルジメトキシシラン1.5gを仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基(-SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を含有するエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)101.5gが得られた。

【0118】

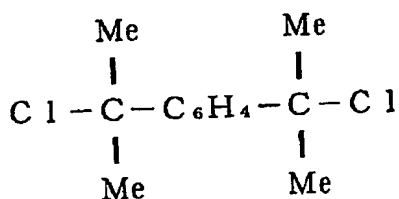
【製造例2】

500mlの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン(モレキュラーシーブ

ス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの) 54 ml およびトルエン (モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの) 126 ml、p-DCC (下記化合物) 1.16 g (5.02ミリモル) を加えた。

【0119】

【化30】



【0120】

次いで、イソブチレンモノマー56 mlが入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を $-70^{\circ}\text{C}$ のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。

【0121】

次いで、2-メチルピリジン0.093 g (1.0ミリモル) を加えた。次に、四塩化チタン1.65 ml (15.1ミリモル) 加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン1.22 g (10.8ミリモル) を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行なった。反応時間120分後に、反応溶液を水200 mlで4回洗浄した後、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

【0122】

次いで、得られたアリル末端イソブチレン系重合体40 gを、n-ヘプタン20 mlに溶解し、約 $70^{\circ}\text{C}$ まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金 (ビニルシロキサン) 錯体 $1 \times 10^{-4}$  [eq/ビニル基] を添加し、ヒドロシリル化反応を行なった。FT-IRにより反応追跡を行ない、約4

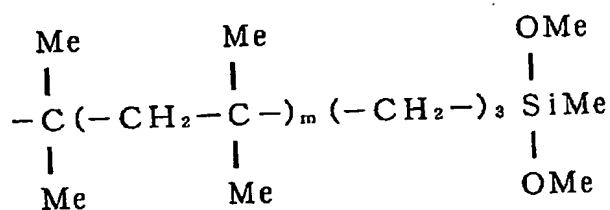
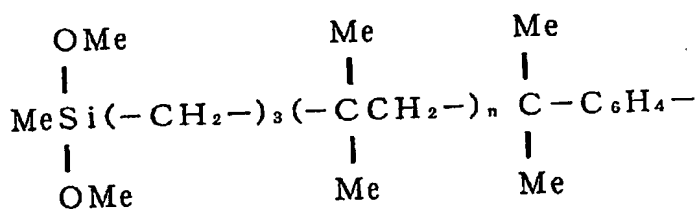
時間で  $1640\text{ cm}^{-1}$  のオレフィン吸収が消失した。

【0123】

反応溶液を減圧濃縮することにより、下記の、両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。

【0124】

【化31】



【0125】

上記のようにして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 $M_n$  および  $M_w/M_n$  を GPC 法により、また末端構造を  $300\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$  分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン： $6.5 \sim 7.5$  ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン： $0.0 \sim 0.1$  ppm およびメトキシプロトン： $3.4 \sim 3.5$ ）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。

【0126】

$^1\text{H-NMR}$  は、Varian Gemini 300 ( $300\text{ MHz for } ^1\text{H}$ ) を用い、 $\text{CDCl}_3$  中で測定した。

なお、FT-IR は、島津製作所製 IR-408、GPC は送液システムとして Waters LC Module 1、カラムは Shodex K-804 を用いて行なった。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えら

れる。ポリマーの分析値は、 $M_n = 11400$ 、 $M_w/M_n = 1.23$ 、 $F_n$  (シリル) = 1.76 であった。(数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数はイソブチレンポリマー 1 分子当たりの個数)。

【0127】

【製造例 3】

製造例 2 において、添加量を、 $p$ -DCC 2.32 g (10.0 ミリモル)、アリルトリメチルシラン 14.4 g (126.0 ミリモル) に変えた以外は、製造例 2 と同様にして、反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造した。

【0128】

得られたイソブチレンポリマーの分析値は、 $M_n = 5780$ 、 $M_w/M_n = 1.28$ 、 $F_n$  (シリル) = 1.93 であった。

【0129】

【実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 3】

製造例 1 で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部に対し、パラフィン基プロセスオイル [出光興産 (株) 製、商品名 ダイアナプロセス PS-32] 90 重量部、重質炭酸カルシウム [白石カルシウム (株) 製、商品名 PO320B10] 180 重量部、膠質炭酸カルシウム [白石工業 (株) 製、商品名 EDS-D10A] 50 重量部、タルク [富士タルク工業 (株) 製、商品名 タルク LMR] 100 重量部、光安定剤としてジメチルジチオカルバミン酸ニッケル [三新化学工業 (株) 製、商品名 サンダント NBC] 3 重量部、垂れ防止剤 [楠本化成 (株) 製、商品名 ディスパロン #305] 5 重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 [日本チバガイギー (株) 製、商品名 イルガノックス 1010] 1 重量部、サリシレート系紫外線吸収剤 [住友化学工業 (株) 製、商品名 スミソープ 400] 1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤 [三共 (株) 製、商品名 サノール LS-765] 1 重量部、光硬化性物質としてジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート [東亜合成 (株)、商品名 アロニックス M-400] 3 重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン [日本ユ

ニカー（株）製、商品名 シランカップリング剤 A-187] 2 重量部、本発明の (D) 成分であるイソシアネート基含有シランカップリング剤として  $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン [日本ユニカー（株）製、商品名 シランカップリング剤 A-1310] 4 重量部、さらに、以下に示すケイ素化合物を第 2 表に示す部数加え、三本バイントロールでよく混練して主剤とした。

## 【0130】

ここで、本発明の (C) 成分であるシラノール基を含有しないケイ素化合物として、ジフェニルジメトキシシラン [信越化学工業（株）製、商品名 LS-5300] を第 1 表に示す部数加えたものを実施例 1～2、比較例 1、シラノール基含有ケイ素化合物であるジフェニルジシラノール [チッソ（株）製、商品名 D6150] を第 1 表に示す部数加えたものを比較例 2～3 とした。

## 【0131】

また、パラフィン系プロセスオイル [出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセス PS-32] を 16 重量部、重質炭酸カルシウム [丸尾カルシウム（株）製、商品名 スノーライト SS] を 10 重量部、カーボンブラック [三菱化学（株）製、商品名 CB#30] を 2.5 重量部、 $H_2O$  を 2 重量部、さらに、以下に示すシラノール縮合触媒を第 1 表に示す部数加え、デイスボーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数 10000 rpm で 10 分間攪拌する操作を 3 回行なうことにより硬化剤を調製した。

## 【0132】

ここで、シラノール縮合触媒として、本発明の (B) 成分である 4 価のスズ化合物として、ジブチルスズジメトキサイド [アルドリッチケミカル（株）製] を 4 重量部加えたものを実施例 1～2 および比較例 2～3、2 価のスズ化合物であるオクチル酸スズ [日東化成（株）製、商品名 U-28] を 4 重量部加えたものを比較例 1 とした。

## 【0133】

硬化性は、以下に示すように、上記の主剤と硬化剤を混練した後の硬化物の硬度を追跡することによって評価した。

硬度測定用サンプルは、主剤と硬化剤を16:1の重量比で秤量して充分混練した後、テフロンシートを敷いた寸法12×12×50mmの型枠に充填し、25℃の恒温槽にて養生を行なった。こうして得られた直方体のサンプルを用いて、25℃での硬化物硬度の値をJIS K 6301-1975規定のスプリング式硬さ試験A形に準じて、島津製作所(株)製島津ゴム硬度計200形を用いて測定した。主剤と硬化剤を混練した直後から、硬度の値が20になるまでの時間を測定した。結果を第1表に示す。

【0134】

【表 1】

第 1 表

	シラノール縮合触媒 (添加量)	ケイ素化合物 (添加量)	硬度 20 に達する までの時間 [hrs]	耐候性
実施例 1	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4 重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5 重量部)	1	亀裂・溶融 部なし
実施例 2	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4 重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (1.0 重量部)	1	亀裂・溶融 部なし
比較例 1	$Sn(OCOC_7H_{15})_2$ (4 重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5 重量部)	3	亀裂・溶融 部なし
比較例 2	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4 重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (0.5 重量部)	2	亀裂・溶融 部なし
比較例 3	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4 重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (1.0 重量部)	2	亀裂・溶融 部なし

【0135】

【参考例 1～6】

飽和炭化水素系重合体として製造例 2 で得られた重合体 100 重量部に対し、

パラフィン基プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセス P  
S-32〕90重量部、重質炭酸カルシウム〔白石カルシウム（株）製、商品名  
PO320B10〕180重量部、膠質炭酸カルシウム〔白石工業（株）製、  
商品名 EDS-D10A〕50重量部、タルク〔富士タルク工業（株）製、商  
品名 タルク LMR〕100重量部、光安定剤としてジメチルジチオカルバミ  
ン酸ニッケル〔三新化学工業（株）製、商品名 サンダント NBC〕3重量部、  
垂れ防止剤〔楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン #305〕5重量部、ヒ  
ンダードフェノール系酸化防止剤〔日本チバガイギー（株）製、商品名 イルガ  
ノックス 1010〕1重量部、サリシレート系紫外線吸収剤〔住友化学工業（株）  
製、商品名 スミソープ 400〕1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤〔三  
共（株）製、商品名 サノール LS-765〕1重量部、光硬化性物質としてジ  
ペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート〔東亜合成（株）、商品  
名 アロニックス M-400〕3重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキ  
シシラン〔日本ユニカー（株）製、商品名 シランカップリング剤 A-187〕  
2重量部、本発明の（D）成分であるイソシアネート基含有シランカップリング  
剤として  $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシシラン〔日本ユニカー（株）  
製、商品名 シランカップリング剤 A-1310〕4重量部、さらに、以下に示  
すケイ素化合物を第2表に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練して主  
剤とした。

## 【0136】

ここで、本発明の（C）成分であるシラノール基を含有しないケイ素化合物と  
して、ジフェニルジメトキシシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名 LS-5  
300〕を第2表に示す部数加えたものを参考例1～3、ケイ素化合物無添加の  
ものを参考例4、シラノール基含有ケイ素化合物であるジフェニルジシラノール  
〔チッソ（株）製、商品名 D6150〕を第2表に示す部数加えたものを参考  
例5～6とした。

## 【0137】

また、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプ  
ロセス PS-32〕を16重量部、重質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム（株）



製、商品名 スノーライトSS)を10重量部、カーボンブラック〔三菱化学(株)製、商品名 CB#30〕を2.5重量部、H<sub>2</sub>Oを2重量部、さらに、以下に示すシラノール縮合触媒を第2表に示す部数加え、ディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行なうことにより硬化剤を調製した。

## 【0138】

ここで、シラノール縮合触媒として、本発明の(B)成分である4価のスズ化合物として、ジブチルスズジメトキサイド〔アルドリッチケミカル(株)製〕を4重量部加えたものを参考例1~2および参考例4~6、2価のスズ化合物であるオクチル酸スズ〔日東化成(株)製、商品名U-28〕を4重量部加えたものを参考例3とした。

## 【0139】

硬化性は、以下に示すように、上記の主剤と硬化剤を混練した後の硬化物の硬度を追跡することによって評価した。

硬度測定用サンプルは、主剤と硬化剤を16:1の重量比で秤量して充分混練した後、テフロンシートを敷いた寸法12×12×50mmの型枠に充填し、25℃の恒温槽にて養生を行なった。こうして得られた直方体のサンプルを用いて、25℃での硬化物硬度の値をJIS K 6301-1975規定のスプリング式硬さ試験A形に準じて、島津製作所(株)製島津ゴム硬度計200形を用いて測定した。主剤と硬化剤を混練した直後から、硬度の値が20になるまでの時間を測定した。結果を第2表に示す。

## 【0140】

【表2】

第2表

	シラノール縮合触媒 (添加量)	ケイ素化合物 (添加量)	硬度20に達する までの時間 [hrs]	耐候性
参考例1	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5重量部)	2.1	僅かに溶融 部分あり
参考例2	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (1.0重量部)	2.0	僅かに溶融 部分あり
参考例3	$Sn(OCOC_7H_{15})_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5重量部)	>12	僅かに溶融 部分あり
参考例4	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	無し (0重量部)	4.0	僅かに溶融 部分あり
参考例5	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (0.5重量部)	3.8	僅かに溶融 部分あり
参考例6	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (1.0重量部)	3.5	僅かに溶融 部分あり

【0141】

【参考例7～9】

本発明の (D) 成分であるイソシアネート基含有シランカップリング剤の接着

性改善効果を以下の接着性試験により評価した。

接着性試験用サンプルは、J I S A 5 7 5 8 - 1 9 9 2 規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス基材をH型に組み、参考例7については参考例1の主剤と硬化剤を、参考例8については参考例2の主剤と硬化剤を、それぞれ16:1の重量比で秤量して充分混練した後、配合物中の泡をスパチュラで押しつぶしながら充填し、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日である。H型引張試験用に用いた基材は、J I S H 4 0 0 0 に準拠したアルミニウム〔太佑基材製：A 1 1 0 0 P、寸法：3 c m × 5 c m × 0. 2 c m〕である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン〔和光純薬工業（株）製：特級〕で洗浄し、清浄な綿布でふいた。プライマーは塗布していない。

#### 【0142】

また、参考例9として、参考例7で（D）成分として添加しているγ-イソシアネートプロピルトリエトキシシランを添加しなかったこと以外は、参考例7と同様にして接着性試験を行なった。

上記の方法で作製したH型引張試験用硬化物を、養生後に引張接着性試験を行ない、引張特性と破壊形態を比較することにより各種被着体に対するノンプライマーでの接着性を評価した。

#### 【0143】

引張接着性試験は、J I S A 5 7 5 8 - 1 9 9 2 規定の引張接着性試験方法に従って、温度23℃、湿度50±10%の恒温室中、引張速度50mm/分の条件で、島津オートグラフAG-2000Aを用いて行なった。

結果を第3表に示す。

#### 【0144】

#### 【実施例3～5】

参考例7～9において、製造例2で得られた重合体の代わりに、製造例1で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）を用いた以外は、参考例7～9と同様に行なった。

結果を第4表に示す。

【0145】

【表3】

第3表

	シラノール縮合触媒 (添加量)	ケイ素化合物 (添加量)	イソシアネート基含有シラン カップリング剤 (添加量)	接着性試験 破壊形態	耐候性
参考例7	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5重量部)	$OCNC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (4重量部)	破壊形態 凝集破壊	僅かに溶融 部分あり
参考例8	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (1.0重量部)	$OCNC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (4重量部)	凝集破壊	僅かに溶融 部分あり
参考例9	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5重量部)	無し (0重量部)	界面破壊	僅かに溶融 部分あり

【0146】

【表4】

第4表

	シラノール縮合触媒 (添加量)	ケイ素化合物 (添加量)	イソシアネート基含有シラン カップリング剤 (添加量)	接着性試験 破壊形態	耐候性
実施例3	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5重量部)	$OCNC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (4重量部)	破壊形態	亀裂・溶融 部なし
実施例4	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (1.0重量部)	$OCNC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (4重量部)	凝集破壊	亀裂・溶融 部なし
実施例5	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4重量部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5重量部)	無し (0重量部)	凝集破壊 界面破壊	亀裂・溶融 部なし

【 0 1 4 7 】

また、上記の実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3 および参考例 1 ～ 9 で得られた硬化物について、耐候性試験を上記方法に従って行なった。その結果を第 1 表～第 4 表に示す。

【表 7】

第 7 表

	作製直後の組成物		貯蔵後の組成物	
	硬化速度	耐候性	硬化速度	耐候性
実施例 1	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 1	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 2	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
実施例 2	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 3	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 4	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
実施例 3	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 5	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
実施例 4	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
実施例 5	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
実施例 6	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
実施例 7	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 6	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 7	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 8	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 9	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し

【書類名】                      要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の硬化性ゴム組成物は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を含有する主剤（I）、およびシラノール縮合触媒（B）と水あるいは金属塩の水和物（C）とを含有する硬化剤（II）、の少なくとも2液からなることを特徴とする2液型もしくは多液型の硬化性ゴム組成物である。

【効果】上記組成物は、硬化に必要な水分の供給源として水あるいは金属塩水和物をシラノール縮合触媒とともに含有しているが、貯蔵後の組成物の硬化性（硬化速度）の低下が殆ど無く、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れている。また、さらにシランカップリング剤のような水分と反応し易い反応性珪素基を有する化合物を配合でき、保存中に架橋反応が進まず組成物の粘度が上昇しない。

【選択図】 なし



特 2000-224007

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社

## 【書類名】 要 約 書

## 【要約】

【解決手段】本発明の硬化性ゴム組成物は、非共役ポリエンが特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物であり、かつ分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、4価の錫化合物（B）と、一般式  $R^4_a Si (OR^5)_{4-a}$  [  $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、aは0、1、2、3のいずれかである ] で表わされるケイ素化合物（C）と、必要に応じてイソシアネート基含有シランカップリング剤（D）を含有してなる。

【効果】上記組成物は、耐候性に優れ、硬化速度と各種被着体に対する接着性を著しく改善することができ、この組成物に各種添加剤が添加された場合には、各種基材との接着性を向上させることができる。この組成物は、複層ガラス用シーリング材など、特に速い硬化が求められる弾性シーラントや、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料として特に有用である。

【選択図】 なし

特2000-224006

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社